

27. 5. 2004

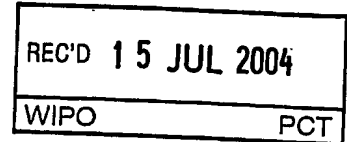
日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 5月29日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-153550
[ST. 10/C]: [JP2003-153550]



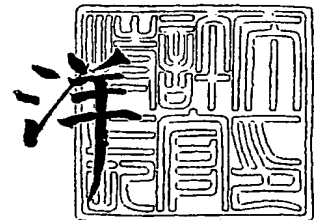
出 願 人
Applicant(s): 三井化学株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特2004-3056854

【書類名】 特許願

【整理番号】 P0002212

【提出日】 平成15年 5月29日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03G 9/08

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 番地 3 2 三井化学株式会社
 内

 【氏名】 坂田 一也

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 番地 3 2 三井化学株式会社
 内

 【氏名】 吉田 武司

【特許出願人】

 【識別番号】 000005887

 【住所又は居所】 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号

 【氏名又は名称】 三井化学株式会社

 【代表者】 中西 宏幸

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 005278

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 トナー用バインダー樹脂および電子写真用トナー

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

架橋剤 (A) と (I) ~ (III) の要件を満たすビニル重合体 (B1) とから得られ、1~50質量%のゲル分を含有する架橋樹脂 (C) 80~20質量部と、

ビニル重合体 (B) 20~80質量部

との混合物からなることを特徴とするトナー用バインダー樹脂。

(I) ビニル重合体 (H) とビニル重合体 (L) とからなり、ビニル重合体 (H) / ビニル重合体 (L) 質量比が、5/95~50/50である。

(II) ビニル重合体 (H) は、重量平均分子量が50000より大きく、100000以下で、OH基、COOH基、酸無水物基、アミノ基から選ばれる官能基の含有量が樹脂1kg当たり0.1~2.0molである。

(III) ビニル重合体 (L) は重量平均分子量4000以上、50000以下で、OH基、COOH基、酸無水物、アミノ基から選ばれる官能基の含有量が樹脂1kg当たり0.7molより小さい。

【請求項 2】 架橋剤 (A) がエポキシ価0.005~0.1当量/100gであるグリシジル基含有ビニル樹脂 (A1) であることを特徴とする請求項 1 記載のトナー用バインダー樹脂。

【請求項 3】 ビニル重合体 (B) および/またはビニル重合体 (B1) がスチレンアクリル系樹脂である請求項 1 記載のトナー用バインダー樹脂。

【請求項 4】 請求項 1 記載のトナー用バインダー樹脂を含む電子写真用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は電子写真、静電記録、静電印刷などに於ける静電荷像を現像するための電子写真用トナー用バインダー樹脂に関する。さらに詳しくは高速複写機に対応でき、しかも高解像度、高画質でかつ粉砕性に優れた電子写真用トナーに関する

る。

【0002】

【従来の技術】

一般に、感光体上に形成したトナー画像を記録紙に転写する（Plain Paper Copy法）PPC複写機やプリンターに於ける電子写真用法は光感光体上に静電氣的潜像を形成し、ついで該潜像を、トナーを用いて現像し、紙等の被定着シート上にトナー画像を転写した後、熱ロールで加熱定着する方法が行われている。この方法は加熱加圧下で定着を行うので、迅速でしかも熱効率が極めて良好であり、従って定着効率が非常に良い。しかしながら、この熱ロール方式に於いては熱効率が良い反面、熱ロール表面とトナーが熔融状態で接触するため、トナーが熱ロール表面に付着転移し、次の被定着シートにこれが再転移して汚す（オフセット現象）という問題がある。

【0003】

オフセット防止法として例えば、熱ロールの表面に布や紙でシリコンオイルを塗布する方法がある。しかし、オフセット防止用液体供給装置の設置が必要になるなど、設備が複雑になり、従って補修、管理も複雑になり、コストアップに繋がったり、シリコンオイルなどが熱により蒸発し機内を汚染すると言う新たな問題が生じる。このため、上記のシリコンオイルなどの塗布を必要としない方式（オイルレス定着方式）での高速機用トナー（オイルレス定着方式）の開発が望まれている。

【0004】

一方、オイルレス定着方式用トナーの開発に於けるオフセット防止方法としては高分子量ポリマーや架橋ポリマーを用いたトナーが数多く提案されている。例えば特公昭60-36582号公報（特許文献1）等の、乳化重合法で製造された架橋ポリマーを用いる方法や、USP 4, 966, 829号公報（特許文献2）の、懸濁重合法で製造された架橋ポリマーを用いる方法が開示されている。これらの方法は、架橋ポリマーや高分子量ポリマーを得やすい利点があるが、製造時に吸湿しやすい分散剤や分散助剤を併用させるので、電気特性、特にチャージ安定性に悪影響を及ぼす問題があり、またそれらの除去も簡単ではない。

【0005】

このため、本発明者等は、分散剤などの必要のない溶液重合法で高分子量樹脂を得る方法（USP 4, 963, 456号（特許文献3）、USP 5, 084, 368号（特許文献4）等）を開発してきた。しかし、耐オフセット性を完全に克服するには不十分であった。

【0006】

架橋体ポリマーを得る方法として、グリシジル基含有単量体とCOOH基を有する樹脂などの反応性基を有する樹脂とを反応させる方法が、特公昭60-38700号公報（特許文献5）、特開平6-11890号公報（特許文献6）、特開平6-222612号公報（特許文献7）、特開平9-319140号公報（特許文献8）等に、各樹脂の分子量、Tg、反応基量を制御することで、定着性、耐オフセット性、耐ブロッキング性のバランスに優れたトナー用バインダー樹脂が得られることが開示されている。

【0007】

一方、複写機は、高速化の方向を指向しており、必然的に定着ロールのスピードも速くなり、短時間の加熱で定着できるトナーが要求されている。出来るだけ短時間で定着させるためには溶融時高流動であることが必要である。一般的に定着性を向上させるためには、トナーに用いられる樹脂のガラス転移温度（以下、Tgという。）を低下させることが有効だが、そのことにより保存中のトナーがブロッキングする（塊状になる）という好ましくない現象がおきる。

【0008】

加えて、今般、市場の要求は、さらなる高速化と新たに省エネルギー化を指向し、その結果、高速化による加熱の短時間化、省エネルギー化等の観点から、定着温度の一層の低温化が求められているが、これらの要求を満足するトナー用バインダー樹脂は報告されていない。

【0009】

【特許文献1】 特公昭60-36582号公報

【特許文献2】 USP 4, 966, 829号公報

【特許文献3】 USP 4, 963, 456号

【特許文献4】USP 5, 084, 368号

【特許文献5】特公昭60-38700号公報

【特許文献6】特開平6-11890号公報

【特許文献7】特開平6-222612号公報

【特許文献8】特開平9-319140号公報

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

従って、上記に示す複写機市場のより一層の高速化と、省エネルギー化と言う要請を満足するため、より一層低温定着性に優れ、しかも定着性と耐オフセット性のバランスにも優れたトナー用バインダー樹脂およびトナーを提供することが本発明の課題である。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、これらの要求を満足すべく鋭意検討した結果、架橋性化合物と反応性基を有する樹脂を架橋反応せしめて得られるトナー用バインダー樹脂において、少なくとも特定量のゲル分を有する架橋樹脂とビニル重合体を混合させたトナー用バインダー樹脂を用いたトナーが、上記の課題を解決することを見出した。

【0012】

即ち、本発明は

(1) 架橋剤(A)と(I)～(III)の要件を満たすビニル重合体(B1)とから得られ、1～50質量%のゲル分を含有する架橋樹脂(C)80～20質量部と、

ビニル重合体(B)20～80質量部

との混合物からなることを特徴とするトナー用バインダー樹脂

((I) ビニル重合体(H)とビニル重合体(L)とからなり、ビニル重合体(H)/ビニル重合体(L)質量比が、5/95～50/50からなり、

(II) ビニル重合体(H)は、テトラヒドロフラン(THF)可溶分の重量平均分子量が50000より大きく、100000以下で、OH基、COOH基

、酸無水物基、アミノ基から選ばれる官能基の含有量が樹脂 1 kg 当たり 0.1 ~ 2.0 mol からなり、

(III) ビニル重合体 (L) は重量平均分子量 4000 以上、50000 以下で、OH 基、COOH 基、酸無水物、アミノ基から選ばれる官能基の含有量が樹脂 1 kg 当たり 0.7 mol より小さい。))

であり、

(2) 架橋剤 (A) がエポキシ価 0.005 ~ 0.1 当量/100g であるグリシジル基含有ビニル樹脂 (A1) であることを特徴とするトナー用バインダー樹脂であり、

(3) ビニル重合体 (B) および/またはビニル重合体 (B1) がスチレンアクリル系樹脂であるトナー用バインダー樹脂であり、

(4) 上記のトナー用バインダー樹脂を使用することを特徴とする電子写真用トナーである。

【0013】

【発明の実施の形態】

本発明に於けるトナー用バインダー樹脂は、架橋剤 (A) と OH 基、COOH 基、酸無水物基、アミノ基、から選ばれる官能基を有するビニル重合体 (B1) とから得られる架橋樹脂 (C) と、ビニル重合体 (B) とを混合することによって得られる。尚、本発明において、重合とは共重合の意味を含むことがあり、重合体とは共重合体の意味を含むことがある。また、本発明に於けるスチレンアクリル樹脂はスチレンと (メタ) アクリル酸類および/または (メタ) アクリル酸エステル類との共重合体である。

【0014】

本発明に於ける架橋剤 (A) は後述するビニル重合体 (B1) と反応する反応性基を有する物であれば制限はないが、反応性基としては、エポキシ基であることが好ましい。架橋剤 (A) として更に好ましくは、グリシジル基含有ビニル樹脂 (A1) であり、そのエポキシ価は 0.005 ~ 0.1 当量/100g の範囲である。0.005 当量/100g より小さい場合はゲル生成量が少なくオフセット改良は出来ないことがある。0.1 当量/100g より大きい場合は架橋体

を合成してもトナー製造工程におけるゲルの切断が激しく、耐久現像性に問題が生じることがある。

【0015】

本発明に於いて使用されるグリシジル基含有ビニル樹脂(A1)は、通常、重合性二重結合を有する単量体と、グリシジル基と重合性二重結合を有する単量体とを、重合させることによって得られる。

【0016】

重合性二重結合を有する単量体として具体的には、スチレン、P-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等のスチレン類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸フルフリル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシブチル、アクリル酸ジメチルアミノメチル、アクリル酸ジメチルアミノエチル等のアクリル酸エステル類、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸プロピル、メタアクリル酸ブチル、メタアクリル酸オクチル、メタアクリル酸シクロヘキシル、メタアクリル酸ステアシル、メタアクリル酸ベンジル、メタアクリル酸フルフリル、メタアクリル酸ヒドロキシエチル、メタアクリル酸ヒドロキシブチル、メタアクリル酸ジメチルアミノメチル、メタアクリル酸ジメチルアミノエチル等のメタアクリル酸エステル類、フマル酸ジメチル、フマル酸ジブチル、フマル酸ジオクチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジオクチル等の不飽和二塩基酸のジエステル類、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、アクリルアミド、メタアクリルアミド、N置換アクリルアミド、N置換メタアクリルアミド等のアミド類等が挙げられる。これらの中で特に好ましいビニル単量体としてはスチレン類、アクリル酸エステル類、メタアクリル酸エステル類、フマル酸ジアルキルエステル類、アクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド等である。

上記の化合物は2種以上を組み合わせ用いても良い。

【0017】

一方、グリシジル基と重合性二重結合を有する単量体として具体的には、アク

リル酸グリシジル、アクリル酸 β メチルグリシジル、メタアクリル酸グリシジル、メタアクリル酸 β メチルグリシジルなどが良く、好ましくはメタアクリル酸グリシジル、メタアクリル酸 β メチルグリシジルである。

【0018】

これらの化合物を重合させる方法としては特に制限はなく、懸濁重合、乳化重合、塊状重合、溶液重合などを用いることが出来る。特に、塊状重合、溶液重合が前述の理由から好ましい。

【0019】

本発明の溶液重合では溶剤としてはベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、オルトキシレン、メタキシレン、パラキシレン、キュメン等の芳香族炭化水素の中から単独若しくは組み合わせて使用するが、他の溶剤を選んで分子量の調節を行うことも可能である。

【0020】

重合は、重合開始剤を用いても良いし、重合開始剤を用いない、いわゆる熱重合を行っても良い。重合開始剤としては通常、ラジカル重合開始剤として使用可能なものはすべて使用することができ、例えば2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート、1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカーボニトリル)などのアゾ系開始剤、メチルエチルケトンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシドなどのケトンパーオキシド類、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンなどのパーオキシケタール類、t-ブチルヒドロパーオキシドなどのヒドロパーオキシド類、ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、ジークミルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサンなどのジアルキルパーオキシド類、イソブチリルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシドなどのジアシルパーオキシド類、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシ

カーボネートなどのパーオキシジカーボネート類、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキサイドなどのスルフォニルパーオキサイド類、*t*-ブチルパーオキシアセテート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエイト、クミルパーオキシネオデカノエイト、*t*-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエイトなどのパーオキシエステル類等が例示できる。それらは単独でまたは2種以上組み合わせて使用することができる。

【0021】

本発明に用いられる重合開始剤は、その種類、量、反応温度、単量体濃度等により適宜選んで使用でき、通常仕込単量体 100質量部当たり 0.01~10質量部使用される。

【0022】

本発明の架橋剤 (A) は、反応制御や物性設計の自由度、コスト等の面から特にスチレンアクリル系樹脂構造を有する架橋剤であることが好ましい。

【0023】

本発明におけるビニル重合体 (B1) は、後述するビニル重合体 (H) とビニル重合体 (L) とからなる。

【0024】

本発明におけるビニル重合体 (B1) は、好ましくは上記の重合性二重結合を有する化合物と、必要に応じてOH基、COOH基、酸無水物基、アミノ基、から選ばれる官能基と重合性二重結合を有する単量体とを重合することによって得られる。重合方法や重合条件は前述の架橋剤 (A) の製造方法と同様である。

【0025】

上記のOH基、COOH基、酸無水物基、アミノ基、から選ばれる官能基と重合性二重結合を有する単量体として、具体的には以下のような化合物が挙げられる。

【0026】

即ち、COOH基、酸無水物基を有する単量体としては例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、ケイヒ酸、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、フマル酸モノプロピル、フマル酸モノブチル、フマー

ル酸モノオクチル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノプロピル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸モノオクチル等の不飽和二塩基酸のモノエステル類等が良く、好ましくはアクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、フマル酸モノプロピル、フマル酸モノブチル、フマル酸モノオクチル、無水マレイン酸、無水イタコン酸等が挙げられる。

【0027】

また、OH基含有単量体としては、例えば上記のカルボン酸や酸無水物と以下の多価アルコールとのモノエステルが挙げられる。即ち上記の多価アルコールとは、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、2, 3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオールなどのアルキルジオールや水添ビスフェノールA、シクロヘキサンジメタノールなどの脂環式ジオール、ビスフェノールF、ビスフェノールS誘導体や、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどとビスフェノールF、ビスフェノールSとの反応物であるアルキレンオキサイドや、ビスヒドロキシブチルテレフタル酸などのシカルボン酸低級アルコールエステルである芳香族ジオールが挙げられる。また、上記のカルボン酸や酸無水物とビスフェノールA・エチレンオキサイド付加物、ビスフェノールA・プロピレンオキサイド付加物などのビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物などのビスフェノールA誘導体とのエステルや付加物も例示できる。更に、上記のカルボン酸や酸無水物と、グリセリン、2-メチルプロパントリオール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ソルビット、ソルビタンなどの三価以上のポリオールとのエステルなどが挙げられる。

【0028】

アミノ基含有単量体としては例えば、N-メチルアミノ（メタ）アクリレート、N-エチルアミノ（メタ）アクリレート、N-プロピノアミノ（メタ）アクリレート、N-ブチルアミノ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

【0029】

本発明に於けるビニル重合体 (H) は、重量平均分子量が50000より大きく100000以下、好ましくは100000~700000、更に好ましくは300000~600000で且つOH基、COOH基、酸無水物基、アミノ基、から選ばれる官能基の含有量が樹脂1kg当たり0.1~2.0molで好ましくは0.1~1.0molである。即ち、主として架橋剤 (A) と反応して高分子量化したりゲル化する成分である。重量平均分子量が50000以下だと架橋剤 (A) との反応後の高分子量化やゲル化不十分の為、機械的強度が不足することから耐久性が悪化する事がある。また、粘度不足による耐オフセット性が悪化することもある。官能基の含有量が樹脂1kg当たり0.1molより小さいと架橋する成分が少なくなるため、粘度不足による耐オフセット性悪化が起こることがある。一方、2.0molより大きいと1分子当たりの高分子量化、ゲル化が起こり過ぎて粘度が高くなるため、定着性と粉砕性が悪化することがある。

【0030】

本発明に於けるビニル重合体 (L) としては、重量平均分子量が4000以上50000以下、好ましくは5000以上30000以下、更に好ましくは8000~20000で且つ、OH基、COOH基、酸無水物基、アミノ基、から選ばれる官能基の含有量が樹脂1kg当たり0.7molより小さく、好ましくは0.5molより小さく、更に好ましくは0.3molよりも小さい。即ち架橋剤 (A) とは殆ど反応しない成分である。重量平均分子量が4000より小さいと機械的強度が弱く、耐久性が悪化し、粘度が低いためオフセットが悪化することがある。重量平均分子量が50000より大きいと実質的にビニル重合体 (H) が増えることになり、定着性、粉砕性が悪化することがある。官能基の含有量が樹脂1kg当たり0.7mol以上だと1分子当たりの反応量が大きくなり、低分子量成分の減少による定着性悪化が起こることがある。

【0031】

本発明のビニル重合体 (B1) は、反応制御や物性設計の自由度、コスト等の面から特にスチレンアクリル系樹脂構造を有することが好ましい。

【0032】

本発明における数平均分子量や重量平均分子量はGPC法により求めたもので、単分散標準ポリスチレンで検量線を作成した換算分子量である。測定条件は下記の通り。

【0033】

GPC装置; SHODEX GPC SYSTEM-21(昭和電気社製高速液体クロマトグラフ

)

DETECTOR ; SHODEX RI SE-31 (昭和電気社製屈折率測定装置)

COLUMN ; SHODEX GPCA-80Mを2本と

KF-802を1本を直列に連結して用いた。

(いずれも昭和電気社製)

溶媒 ; TETRAHYDROFURAN (THF)

流速 ; 1.2 ml / min.

サンプル濃度 ; 0.002 g-樹脂/ml-THF

(測定直前にメンブランフィルターで濾過し、

不溶部、ごみ等を除去して用いた)

サンプル液量 ; 100 μ l

【0034】

本発明のトナー用バインダー樹脂は、架橋剤(A)とビニル重合体(B1)とから得られたゲル分含有架橋樹脂(C)とビニル重合体(B)とを混合して得られる樹脂を含んでいる。ビニル重合体(B)とは、従来トナー用バインダー樹脂として用いられるビニル重合体であれば制限無く用いる事が出来る。例えばスチレン系共重合体、(メタ)アクリル酸(エステル)系共重合体であり、好ましくはいわゆるスチレンアクリル樹脂である。他の好ましい例としては、上記のビニル重合体(B1)が挙げられる。

【0035】

架橋剤(A)とビニル重合体(B1)とを反応させる方法として、好ましくは架橋剤(A)とビニル重合体(B1)とを熔融混練する事により反応させる方法である。加熱熔融の方法は、従来公知のいかなる方法も採用できるが、特に2軸

混練機を用いる方法が好ましい。具体的には次に示す方法を例示できる。すなわち、ビニル重合体 (B 1) と架橋剤 (A) をヘンシェルミキサー等で混合後、2 軸混練機を用いて熔融混練、反応させる。熔融混練、反応時の温度は、架橋剤 (A) やビニル重合体の種類によって異なるが、100℃～240℃、好ましくは150℃～220℃の範囲である。上記の2軸混練機以外に攪拌機付きの反応容器等を用いることもできる。

【0036】

上記の方法で得られた架橋樹脂 (C) は、ゲル成分を有している。ゲル成分の含有量は1質量%以上50質量%以下、好ましくは3質量%以上35質量%以下、更に好ましくは5質量%以上30質量%以下。ゲル成分が1質量%より小さいと十分な架橋体が生成せず耐オフセット性の効果が発現しないことがある。また50質量%より大きい場合は流動性が悪化し複写機高速化に対応した低温定着が得られないことがある。

【0037】

本発明におけるゲル成分の含有率は、以下のように測定された値をもって定義する。すなわち、樹脂2.5gと酢酸エチル47.5gを100mlサンプル管に投入、このサンプル管を回転数50rpm、22℃、12時間攪拌後、22℃で12時間静置、静置後、サンプル管の上澄み液5gを150℃、1時間乾燥させた後の質量を秤量し (X g)、以下の式に従って計算する。

【0038】

$$\text{ゲル分 (\%)} = ((2.5 / 50 - X / 5) / (2.5 / 50)) \times 100$$

本発明に於けるトナー用バインダー樹脂は架橋樹脂 (C) 20～80質量部に対しビニル重合体 (B) 80～20質量部とからなる。好ましくは架橋樹脂 (C) 40～60質量部に対しビニル重合体 (B) 60～40質量部である。架橋樹脂 (C) が上記の比より低くなると、実質的にゲル分が減少することになり、オフセットが悪化することがある。ゲル分含有架橋樹脂 (C) が上記の比より高くなると実質的にゲル分が増加することになり定着性が悪化することがある。

【0039】

ビニル重合体 (B) と架橋樹脂 (C) の混合の方法としては、従来公知のいか

なる方法も採用できるが、特にブレンダー機を用いる方法が好ましい。具体的にはビニル重合体（B）と架橋樹脂（C）をヘンシェルミキサーで2分間混合させる。上記のブレンダー機以外に熔融混合等を用いることもできる。好ましい例としては、公知の単軸や2軸の押出機を用いる方法である。

【0040】

本発明においては、驚くべきことにビニル重合体（B）と架橋樹脂（C）とを上記の様にヘンシェルミキサーなどで混合させるだけでも、優れた低温定着性のみならず、高レベルの定着性と耐オフセット性バランスを有するトナー用バインダー樹脂を得ることが出来る。

【0041】

このようにして得られた樹脂を冷却・粉砕してトナー用バインダー樹脂とする。冷却・粉砕する方法は従来公知のいかなる方法も採用できるが、冷却方法として、スチールベルトクーラー等を使用して急冷することも可能である。

【0042】

本発明におけるトナー用バインダー樹脂は、着色剤、必要に応じて帯電制御剤、離型剤、顔料分散剤と組合せ、公知の方法でトナーとすることが出来る。着色剤としては、例えばカーボンブラック、アセチレンブラック、ランプブラック、マグネタイト等の黒色顔料、黄鉛、黄色酸化鉄、ハンザイエローG、キノリンイエローレーキ、パーマネントイエローNCG、モリブデンオレンジ、バルカンオレンジ、インダンスレン、ブリリアントオレンジGK、ベンガラ、ブリリアントカーミン6B、フリザリンレーキ、メチルバイオレットレーキ、ファストバイオレットB、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、フタロシアニンプルー、ファーストスカイブルー、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、酸化チタン、亜鉛華等の公知の有機顔料が挙げられる。その量は通常トナー用バインダー樹脂 100質量部に対して5～250質量部である。

【0043】

また、本発明の効果を阻害しない範囲に於いて、例えばポリ塩化ビニール、ポリ酢酸ビニール、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリビニールブチラール、ポリウレタン、ポリアミド、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂

、脂肪族炭化水素樹脂、芳香族石油樹脂、パラフィンワックス、ポリオレフィンワックス、脂肪酸アミドワックス、塩ビ樹脂、スチレン-ブタジエン樹脂、クロマン-インデン樹脂、メラミン樹脂等を一部添加使用してもよい。その量は通常トナー用バインダー樹脂 100 質量部に対して 0.1~40 質量部である。また、ニグロシン、4 級アンモニウム塩や含金属アゾ染料をはじめとする公知の荷電調整剤を適宜選択して使用できる。その使用量はトナー用バインダー樹脂 100 質量部に対し、通常 0.1~10 質量部である。

【0044】

本発明に於て、トナーを作る方法としては、従来公知のいかなる方法も採用できる。例えば、トナー用バインダー樹脂、着色剤、荷電調整剤、ワックス等を予めプレミックスした後、2 軸混練機を用い加熱溶融状態で混練し、冷却後微粉砕機を用いて微粉砕し、更に空気式分級器により分級し、通常 8~20 μ の範囲の粒子を集めてトナーとする。上記の 2 軸混練機での加熱溶融条件は、2 軸混練機の吐出部の樹脂温度が 165℃未満で、且つ滞留時間が 180 秒未満であることが好ましい。また、冷却方法はスチールベルトクーラー等を使用して急冷することが好ましい。

【0045】

上記により得られた電子写真用トナー中には本発明のトナー用バインダー樹脂が 50 質量%以上、好ましくは 60 質量%を含まれる。その上限には特に制限はなく、目的に応じて調整され、100 質量%、好ましくは 90 質量%である。

【0046】

【実施例】

以下実施例により本発明を具体的に説明するが本発明はこれに限定されるものではない。なお、以降「部」は、特にことわらない限り質量部を表わす。

[架橋剤 (A) の製造例]

製造例 A-1

キシレン 75 部を窒素置換したフラスコに仕込み昇温し、キシレン還流下において、予め混合溶解しておいたスチレン 65 部、アクリル酸 n-ブチル 30 部、メタアクリル酸グリシジル 5 部、ジ-t-ブチルパーオキサイド 1 部を 5 時間かけて

連続添加し、さらに1時間還流を継続する。その後内温を130℃に保ち、ジ-*t*-ブチルパーオキシドを0.5部加えて2時間反応を継続することにより反応を完結して、重合液を得た。これを160℃、10mmHgのベッセル中にフラッシュして溶剤等を留去して架橋剤A-1を得た。物性値を表1、表2に示した。

製造例A-2

製造例A-1においてメタアクリル酸グリシジルを0.65部とした以外は製造例A-1と全く同様にして架橋剤A-2を得た。得られたものの物性値を表1に示した。

製造例A-3

製造例A-1においてメタアクリル酸グリシジルを1.3部とした以外は製造例A-1と全く同様にして架橋剤A-3を得た。得られたものの物性値を表1に示した。

[ビニル重合体(B)の製造例]

製造例B-1

スチレン82部、アクリル酸*n*-ブチル17部、メタアクリル酸1.0部とキシレン溶媒75部からなる溶液にスチレン100部当たり3部のジ-*t*-ブチルパーオキシドを均一に溶解したものを、内温190℃内圧6kg/cm²に保持した5Lの反応器に750ml/時間で連続的に供給して重合し低分子量重合液(L)を得た。

【0047】

別にビニル単量体として、スチレン74.2部、アクリル酸*n*-ブチル23.5部、メタアクリル酸2.3部を窒素置換したフラスコに仕込み、内温120℃に昇温後同温度に保ち、バルク重合を10時間行った。この時の重合率は51%であった。ついで、キシレン50部を加え、予め混合溶解しておいたジブチルパーオキシドの0.1部キシレン50部を130℃に保ちながら8時間かけて連続添加した。更に1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンを用いたスチレン、アクリル酸*n*-ブチル、メタアクリル酸の合計量の0.2質量%加えて2時間反応を継続した。その後更に1,1-ビス(*t*-

ブチルパーオキシ) - 3, 3, 5 トリメチルシクロヘキサンを用いたスチレン、アクリル酸n-ブチル、メタアクリル酸の合計量の0.5質量%加えて2時間保持を行うことにより、反応完結し、高分子量重合液(H)を得た。

【0048】

ついで、上記高分子量重合液(H)100部と低分子量重合液(L)122部とを混合した後、これを190℃、10mmHgのベッセル中にフラッシュして溶剤等を留去しビニル重合体B-1を得た。得られたビニル重合体の物性値を表1および表2に示した。

製造例B-2

製造例B-1において低分子量重合液(L)を製造する際に、スチレン100部当たりジ-t-ブチルパーオキサイドを9.5部とした以外はB-1と全く同様にしてビニル重合体B-2を得た。得られたものの物性値を表1に示した。

製造例B-3

製造例B-1において低分子量重合液(L)を製造する際に、スチレン100部当たりジ-t-ブチルパーオキサイドを0.5部とした以外はB-1と全く同様にしてビニル重合体B-3を得た。得られたものの物性値を表1に示した。

製造例B-4

製造例B-1において低分子量重合液(L)を製造する際に、スチレン82部、アクリル酸n-ブチル17部、メタアクリル酸1.0部をスチレン77.6部、アクリル酸n-ブチル17部、メタアクリル酸5.4部とした以外はB-1と全く同様にしてビニル重合体B-4を得た。得られたものの物性値を表1に示した。

製造例B-5

製造例B-1において低分子量重合液(L)を製造する際に、スチレン82部、アクリル酸n-ブチル17部、メタアクリル酸1.0部をスチレン83部、アクリル酸n-ブチル17部、とした以外はB-1と全く同様にしてビニル重合体B-5を得た。得られたものの物性値を表1に示した。

製造例B-6

製造例B-1において高分子量重合液(H)を製造する際にキシレン75部を

窒素置換したフラスコに仕込み昇温し、キシレン還流下において、予め混合溶解しておいたスチレン 67.7 部、アクリル酸n-ブチル 30 部、メタアクリル酸 2.3 部をジ-t-ブチルパーオキサイド 0.4 部を 5 時間かけて連続添加し、さらに 1 時間還流を継続する。その後内温 130℃に保ち、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンを用いたスチレン、アクリル酸n-ブチル、メタアクリル酸の合計量の 0.2 質量%加えて 2 時間反応を継続した。その後更に 1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンを用いたスチレン、アクリル酸n-ブチル、メタアクリル酸の合計量の 0.5 質量%加えて 2 時間保持を行うことにより、反応を完結して、重合液を得たものとした以外は B-1 と全く同様にしてビニル重合体 B-6 を得た。得られたものの物性値を表 1, 表 2 に示した。

製造例 B-7

製造例 B-1 において高分子量重合液 (H) を製造する際に、スチレン 76.5 部、アクリル酸n-ブチル 23.5 部をスチレン 76.4 部、アクリル酸n-ブチル 23.5 部、メタアクリル酸 0.1 部とした以外は B-1 と全く同様にしてビニル重合体 B-7 を得た。得られたものの物性値を表 1 に示した。

製造例 B-8

製造例 B-1 において高分子量重合液 (H) を製造する際に、スチレン 74.2 部、アクリル酸n-ブチル 23.5 部、メタアクリル酸 2.3 部をスチレン 61.5 部、アクリル酸n-ブチル 23.5 部、メタアクリル酸 1.5 部とした以外は B-1 と全く同様にしてビニル重合体 B-8 を得た。得られたものの物性値を表 1 に示した。

製造例 B-9

製造例 B-1 において高分子量重合液 (H) 16 部と低分子量重合液 (L) 166 部と用いた以外は B-1 と全く同様にしてビニル重合体 B-9 を得た。得られたものの物性値を表 1 に示した。

製造例 B-10

製造例 B-1 において高分子量重合液 (H) 116 部と低分子量重合液 (L) 88 部と用いた以外は B-1 と全く同様にしてビニル重合体 B-10 を得た。得

られたものの物性値を表 1 に示した。

製造例 B-11

製造例 B-1 において低分子量重合液 (L) を製造する際に、スチレン 100 部当たりジ-*t*-ブチルパーオキシドを 14.5 部とした以外は B-1 と全く同様にしてビニル重合体 B-11 を得た。得られたものの物性値を表 2 に示した。

製造例 B-12

製造例 B-1 において低分子量重合液 (L) を製造する際に、スチレン 100 部当たりジ-*t*-ブチルパーオキシドを 0.3 部とした以外は B-1 と全く同様にしてビニル重合体 B-12 を得た。得られたものの物性値を表 2 に示した。

製造例 B-13

製造例 B-1 において低分子量重合液 (L) を製造する際に、スチレン 82 部、アクリル酸 *n*-ブチル 17 部、メタアクリル酸 1.0 部をスチレン 76.8 部、アクリル酸 *n*-ブチル 17 部、メタアクリル酸 6.2 部とした以外は B-1 と全く同様にしてビニル重合体 B-13 を得た。得られたものの物性値を表 2 に示した。

製造例 B-14

製造例 B-1 において高分子量重合液 (H) を製造する際にキシレン 75 部を窒素置換したフラスコに仕込み昇温し、キシレン還流下において、予め混合溶解しておいたスチレン 70 部、アクリル酸 *n*-ブチル 30 部、ジ-*t*-ブチルパーオキシド 0.6 部を 5 時間かけて連続添加し、さらに 1 時間還流を継続する。その後内温 130℃に保ち、1,1-ビス (*t*-ブチルパーオキシ) -3,3,5-トリメチルシクロヘキサンを用いたスチレン、アクリル酸 *n*-ブチル、メタアクリル酸の合計量の 0.2 質量%加えて 2 時間反応を継続した。その後更に 1,1-ビス (*t*-ブチルパーオキシ) -3,3,5-トリメチルシクロヘキサンを用いたスチレン、アクリル酸 *n*-ブチル、メタアクリル酸の合計量の 0.5 質量%加えて 2 時間保持を行うことにより、反応を完結して、重合液を得た。得られたものの物性値を表 2 に示した。

製造例 B-15

製造例 B-1 において高分子量重合液 (H) を製造する際に、スチレン 76.5 部、アクリル酸 n-ブチル 23.5 部をスチレン 76.2 部、アクリル酸 n-ブチル 23.5 部、メタアクリル酸 0.3 部とした以外は B-1 と全く同様にしてビニル重合体 B-15 を得た。得られたものの物性値を表 2 に示した。

製造例 B-16

製造例 B-1 において高分子量重合液 (H) を製造する際に、スチレン 74.2 部、アクリル酸 n-ブチル 23.5 部、メタアクリル酸 2.3 部をスチレン 53.5 部、アクリル酸 n-ブチル 23.5 部、メタアクリル酸 2.3 部とした以外は B-1 と全く同様にしてビニル重合体 B-16 を得た。得られたものの物性値を表 2 に示した。

製造例 B-17

製造例 B-1 において高分子量重合液 (H) 10 部と低分子量重合液 (L) 170 部と用いた以外は B-1 と全く同様にしてビニル重合体 B-17 を得た。得られたものの物性値を表 2 に示した。

製造例 B-18

製造例 B-1 において高分子量重合液 (H) 183 部と低分子量重合液 (L) 79 部と用いた以外は B-1 と全く同様にしてビニル重合体 B-18 を得た。得られたものの物性値を表 2 に示した。

(架橋樹脂 (C) の製造)

製造例 C-1

製造例 A-1 で得られた架橋剤 8 部、製造例 B-1 で得られたビニル重合体 92 部をヘンシェルミキサーにて混合後、2 軸混練機 (KEXN S-40 型、栗本鉄工所製) にて 2 軸混練機吐出部樹脂温度 200℃、滞留時間 90 秒で混練反応させた。その後、冷却・粉碎した。冷却方法としては、スチールベルトクーラーを使用し、冷却水温 10℃、冷却水量は樹脂 1 kg あたり 20 L、熱伝導率 0.08 kcal/mhrs の装置を用いて急冷して架橋樹脂 C-1 を得た。得られた樹脂の物性値を表 1 および表 2 に示した。

製造例 C-2 ~ 製造例 C-24

架橋剤とビニル重合体の種類および使用量を表1、表2に示した条件とした以外は、製造例C-1と同様にして架橋樹脂C-2～C-24を得た。得られた樹脂の物性値を表1、表2に併せて示した。

【0049】

実施例1

架橋樹脂C-1を50部とビニル重合体B-1を50部とをヘンシェルミキサーにて2分間混合したものをトナー用バインダー樹脂とした。この後、カーボンブラックMA100(三菱化成製)8部、ポリプロピレンワックス(ビスコール550P)5部、荷電調整剤としてアイゼンスピロンブラックTRH1部添加し、再度ヘンシェルミキサーにて混合後、2軸混練機(PCM-30型、池貝機械製)にて2軸混練機吐出部樹脂温度150℃、滞留時間30秒で混練させた。ついで冷却・粉砕・分級して約7ミクロンのトナーを得た。この冷却は製造例C-1と同様の方法で急冷させた。このトナー3部とキャリア97部とを混合して現像剤とし、市販の高速複写機を改造して、画像を書かせて評価した結果を表1に示す。

実施例2～16および比較例1～12

架橋樹脂とビニル重合体の種類および使用量を表1、表2に示した条件とした以外は、実施例1と同様にしてトナー用バインダー樹脂およびトナーを得、性能を評価した。結果を表1、表2に併せて示した。

<トナーの評価方法>

1) 定着性

5℃刻みで定着ロールの温度を替えて72枚/分のコピースピードでコピーし、このコピーしたベタ黒部分と白地の間を砂消しゴム(トンボ鉛筆社製プラスチック砂消しゴム"MONO")により、1kgfの力で10回往復させ、ベタ黒部分の黒度をインキ濃度計で測定し、トナーの残存比率を濃度比で表し、60%以上残っている最低温度で評価をした。

◎; 150℃以下

○; 150℃より高く160℃以下

△; 160℃より高く170℃以下

×; 170℃よりも高い

2)耐オフセット性

コピーした場合のオフセット発生する温度をそのまま表示した。

◎; 230℃以上

○; 220℃以上230℃より低い

△; 210℃以上220℃より低い

×; 210℃よりも低い

3)粉砕性

トナー製造時、2軸混練冷却したものを一部採取して粉砕し、10メッシュアンダー16メッシュオンの粒度に揃えてジェットミルにて粉砕した。コールターカウンターにて粒度分布を測定、5～20 μ の粒度の割合を求める。

◎; 85%以上

○; 70～85%

△; 50～70%

×; 50%以下

4)耐久現像性

上記のトナーを用いて市販の高速複写機(72枚/分のコピースピード)で10000枚連続コピー後、線幅100 μ mの線が在る原紙をコピーして再現性をチェックした。上記の原紙は、予め紙上にて、マイクロスコープにて観察し線幅を5点測定した。この紙をコピーし、定着させた後のコピー紙も同様に線幅を5点測定した。原紙とコピー紙の線幅の平均をそれぞれ求め、原紙の線幅とコピー紙の線幅の差により以下のように評価した。

線幅増加分 δ = コピー紙線幅 - 原紙線幅

○; $\delta < 5 \mu\text{m}$

△; $5 \leq \delta < 10 \mu\text{m}$

×; $\delta \geq 10 \mu\text{m}$

【0050】

【表1】

[illegible]

【0051】

【表2】

番号	比較例-1	比較例-2	比較例-3	比較例-4	比較例-5	比較例-6	比較例-7	比較例-8	比較例-9	比較例-10	比較例-11	比較例-12
	C-15	C-16	C-17	C-18	C-19	C-20	C-21	C-22	C-1	C-1	C-23	C-24
架橋剤(A)	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
架橋剤(A) 重量平均分子量	50000	50000	50000	50000	50000	50000	50000	50000	50000	50000	50000	50000
ビニル重合体(B1)	B-11	B-12	B-13	B-14	B-15	B-16	B-17	B-18	B-1	B-1	B-1	B-1
重量比率(B1/A)	92/8	92/8	92/8	92/8	92/8	92/8	92/8	92/8	92/8	92/8	100/0	70/30
ゲル分(%)	22	30	32	16	15	38	5	40	3	39	0	55
エポキシ価(Ep/100g)	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035
重量平均分子量	3000	60000	12000	12000	12000	12000	12000	12000	12000	12000	12000	12000
ビニル重合体(L) 官能基含有量(mol/kg)	0.12	0.12	0.72	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
重量平均分子量	300000	300000	300000	40000	300000	300000	300000	300000	300000	300000	300000	300000
ビニル重合体(H) 官能基含有量(mol/kg)	0.27	0.27	0.27	0.27	0.05	2.6	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
重量比率(H/L)	30/70	30/70	30/70	30/70	30/70	30/70	30/70	30/70	30/70	30/70	30/70	30/70
ビニル樹脂(B)	B-11	B-12	B-13	B-14	B-15	B-16	B-17	B-18	B-1	B-1	B-1	B-1
重量比率(C/B)	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	18/82	82/18	50/50	50/50
定常評価	◎	×	◎	◎	◎	×	◎	×	◎	×	×	×
オフセット評価	×	◎	◎	×	×	×	×	×	×	×	×	×
粉砕性評価	◎	×	◎	◎	◎	×	◎	×	◎	×	×	×
耐久耐擦性評価	×	△	△	×	△	△	△	△	△	△	△	△

【0052】

【発明の効果】

表1に実施例の結果を、表2に比較例の結果を示す。本発明者らは、鋭意検討の結果、ビニル系重合体H、Lのそれぞれの分子量、官能基の含有量、比率を特定し、かつ生成されるゲル量を特定し、ビニル系重合体とゲル含有架橋樹脂の混合比率を特定することで、より低温定着に優れ、かつ耐オフセット性に優れたトナーバインダーを得る方法を得た。また本発明のトナーバインダーは表1に示すように、粉碎性、耐久現像性にも優れ、実用上優れた性能を有している。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高速の複写機で使用しても定着性、耐オフセット性、粉碎性、耐久現像性などが優れるトナー用バインダー樹脂および電子写真用トナーを提供する。

【解決手段】 特定の分子量、官能基の含有量のビニル重合体と、これを架橋剤と反応させて得られた架橋樹脂とビニル重合体を混合して得られた混合樹脂をトナー用バインダー樹脂とする。上記の架橋樹脂は特定のゲル量を有する。これを用いたトナーは、高速複写機で使用しても定着性等の性能に優れ、且つ長時間連続使用した複写機においても再現性の良い電子写真を提供することが出来る。

【選択図】 なし

特願 2003-153550

出願人履歴情報

識別番号 [000005887]

1. 変更年月日 1997年10月 1日
[変更理由] 名称変更
住所 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
氏名 三井化学株式会社
2. 変更年月日 2003年11月 4日
[変更理由] 住所変更
住所 東京都港区東新橋一丁目5番2号
氏名 三井化学株式会社